

0.

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(12) PATENT JOURNAL (A)

(11) KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI.5[1993]-271618

(43) Publication Date: October 19, 1993.

(51) Int. Cl.⁵: C 09 D 175/16

C 03 C 25/02

C 08 F 299/02

299/06

G 02 B 6/44

// C08G 18/38

18/58

Sequence Nos. for Office Use: 8620-4J

7821-4G

7442-4J

7442-4J

7036-2K

8620-4J

8620-4J

No. of invention: 16 (total 14 pages)

Examination Request: Not requested

(21) Application No.: Hei 4[1992]-73952

(22) Application Date: March 30, 1992

(71) Applicant: 000002886
Dainippon Ink and Chem. Inc.
3-35-58 Sakashita
Sakabashiku, Tokyo

(72) Inventor: Osamu Saito
3-16-10 Asamadai
Kamio, Saitama

(72) Inventor: Iwao Hattori
6-7-20 Shikakotsu
Edokawaku, Tokyo

(72) Inventor: Eiju Ichinose
3-12-137 Tatsumidai
Ichihara, Chiba

(74) Agent: Katsutoshi Takahashi, patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

(54) Title: Optical Fiber Cladding Resin Composition

(57) Abstract

CONSTITUTION

Optical fiber cladding resin composition containing radical curable compound obtained by reacting epoxy acrylate and polyisocyanate and compound having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group; optical fiber cladding resin composition containing, in addition to the radical curable compound, radical curable compound obtained by reacting isocyanuric acid derivative having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group, polyisocyanate and compound having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group, or radical polymerizable compound obtained by reacting polyol, polyisocyanate and compound having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group; optical fiber cladding resin composition further containing polymerizable thinner and/or photosensitizer.

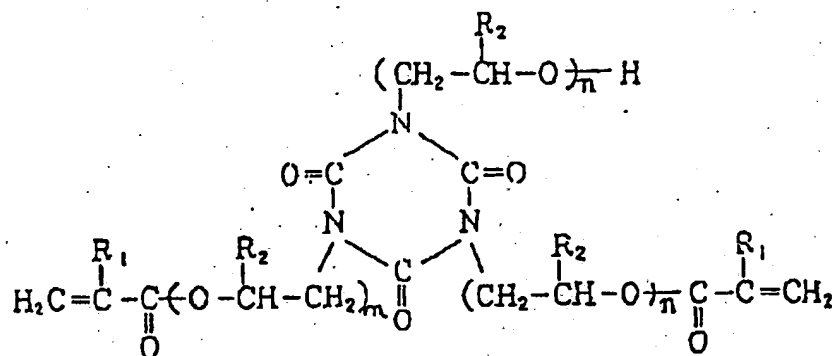
EFFECTS

Provided are optical fiber cladding resin compositions having small curing shrinkage and giving tough cured products with very high rigidity, and the compositions are useful in making ultra-high-density multicore optical fiber cables.

CLAIMS

1. Optical fiber cladding resin composition containing radical curable compound (A) obtained by reacting epoxy acrylate (a1) and polyisocyanate (a2) and compound (a3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group.
2. Optical fiber cladding resin composition according to Claim 1, wherein the epoxy acrylate (a1) has a cyclic chemical structure.
3. Optical fiber cladding resin composition according to Claim 1, wherein the epoxy acrylate (a1) is the reaction product from bisphenol and/or phenol resin glycidyl ether and compound having terminal polymerizable unsaturated group and carboxy group.
4. Optical fiber cladding resin composition according to Claim 1, wherein the polyisocyanate (a2) has cyclic chemical structure.
5. Optical fiber cladding resin composition containing, in addition to the radical curable compound (A) described in Claims 1-4, radical curable compound (B) obtained by reacting isocyanuric acid derivative (b1) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group, polyisocyanate (b2) and compound (b3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group.
6. Optical fiber cladding resin composition according to Claim 5, wherein the isocyanuric acid derivative (b1) can be represented by general formula 1:

[Structure 1]



(in the formula, R₁ represents hydrogen atom or methyl group; R₂ represents hydrogen atom or C₁₋₅ alkyl group; n is a whole number of 1-20).

7. Optical fiber cladding resin composition according to Claim 5, wherein the polyisocyanate (b2) is a diisocyanate with molecular weight less than 500.

8. Optical fiber cladding resin composition according to Claim 5, wherein the polyisocyanate (b2) is a trimer of a diisocyanate.

9. Optical fiber cladding resin composition according to Claim 5, wherein the polyisocyanate (b2) is a trimer of diisocyanate containing at least one monomer diisocyanate having cyclic structure.

10. Optical fiber cladding resin composition containing, in addition to the radical curable compounds (A) described in Claims 1-4, a radical curable compound (C) obtained by reacting polyol (c1), polyisocyanate (c2) and compound (c3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group.

11. Optical fiber cladding resin composition according to Claim 10, wherein the polyol (c1) has molecular weight 600-2500.

12. Optical fiber cladding resin composition, characterized by comprising optical fiber cladding resin composition described in any one of Claims 1-11 and also polymerizable thinner (D).

13. Optical fiber cladding resin composition according to Claim 12, wherein the polymerizable thinner (D) is a monofunctional vinyl monomer that can form a homopolymer with glass-transition temperature 60°C or higher.

14. Optical fiber cladding resin composition, characterized by comprising any one of the resin compositions described in Claims 1-11 or 13 and also photosensitizer (E).

15. Optical fiber cladding resin composition, characterized by comprising the resin composition of Claim 12 and also photosensitizer (E).

16. Optical fiber cladding resin composition according to Claim 14 or 15, wherein the photosensitizer (E) contains one or more chosen from the group comprising 1-

hydroxycyclohexyl phenyl ketone, thioxanthone, thioxanthone derivative, 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide, 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropane-1[sic], 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanone-1.

DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

[0001]

INDUSTRIAL APPLICATION FIELD

The present invention concerns optical fiber cladding resin compositions having extremely high rigidity and small curing shrinkage.

[0002]

CONVENTIONAL TECHNOLOGY

Recently, dramatic technological progress has been made for optical fibers as transmission media for information in large volume and they are being used in practical applications in various fields. Usually, optical fibers are made of glass with outer diameter about 125 μm , and light passes through the glass for information transmission. However, glass easily suffers physical damage by contact with other materials or dust in the atmosphere or chemical corrosion by chemical materials such as moisture, etc. in air, and starting from such damage point, breakage occurs easily. On the other hand, when external stress is exerted to glass optical fibers, loss of the light passing through the glass is high, resulting in problems of inaccurate information transmission. To overcome such problems, usually, optical fibers are imparted a resin coating layer comprising a very soft primary coating layer then highly rigid secondary coating layer.

[0003]

Due to the necessity of forming a resin layer simultaneously with melt drawing of a glass rod at high temperature by drawing-coating process, active energy beam-curable resin compositions that can be cured instantly from liquid to solid by UV or electron beam are used as the resins for such resin coatings. Such active energy beam-curable resin compositions are described in Japanese Kokoku Patent No. Hei 2[1990]-21424, etc.

[0004]

PROBLEMS TO BE SOLVED BY THE INVENTION

However, recently, transmission of information in larger volume has been demanded, and to carry out this, ultra-high-density multicore optical fiber cables with small outer diameter are

needed (1991 Denshiseihotsushingakkaishunkizenkokudaikaikoenronbunshu, Monograph 4, B-871). To realize this, the optical fiber resin coating layer has to be made thinner and the diameter smaller without lowering transmission characteristics. Thus, for active energy beam-curable resin compositions for the secondary coating layer, resin compositions with extremely postcuring high rigidity, low residual stress in the resin coating layer in the drawing-coating process and small curing shrinkage are sought (1991

Denshiseihotsushingakkaishunkizenkokudaikaikoenronbunshu, Monograph 4, B-543).

[0005]

However, with the active energy-curable resin compositions shown in Japanese Kokoku Patent No. Hei 2[1990]-2142, resin coating layers with high rigidity exceeding 120 kg/mm^2 cannot be obtained, and the curing shrinkage is large. Namely, in the field of optical fiber cladding resin compositions, developing active energy beam-curable resin compositions giving tough cured products with extremely high rigidity and small curing shrinkage is a task.

[0006]

MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS

Under such circumstances, as a result of an intense investigation, we have discovered that radical polymerizable compounds obtained by reacting compounds having certain chemical structure give optical fiber cladding resin compositions giving tough cured products with extremely high rigidity and small curing shrinkage. Thus, the present invention is attained.

[0007]

CONSTITUTION

The present invention concerns optical fiber cladding resin compositions with extremely high rigidity and small curing shrinkage. Namely, the present invention concerns optical fiber cladding resin compositions containing radical curable compound (A) obtained by reacting epoxy acrylate (a1) and polyisocyanate (a2) and compound (a3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group and optical fiber cladding resin compositions characterized by containing radical curable compound (A) wherein the epoxy acrylate (a1) has a cyclic structure.

[0008]

Optical fiber cladding resin compositions characterized by containing radical curable compound (A), wherein the epoxy acrylate (a1) is the reaction product from bisphenol and/or phenol resin glycidyl ether and compound having terminal polymerizable unsaturated group and

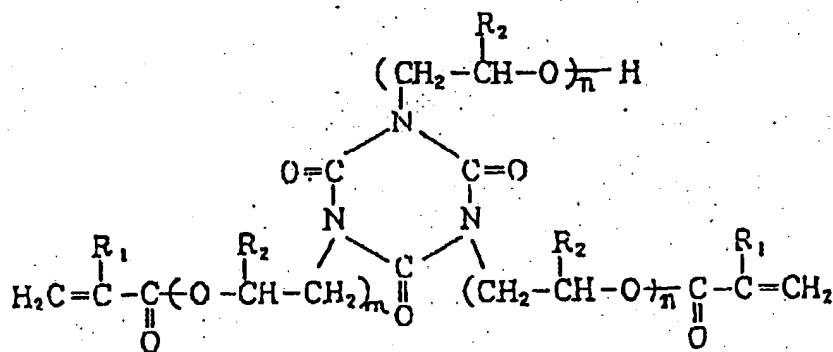
carboxy group. Optical fiber cladding resin compositions characterized by containing radical curable compound (A) wherein the polyisocyanate (a2) has cyclic chemical structure.

[0009]

Optical fiber cladding resin composition containing, in addition to the radical curable compound (A) radical curable compound (B) obtained by reacting isocyanuric acid derivative (b1) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group, polyisocyanate (b2) and compound (b3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group. Optical fiber cladding resin compositions, wherein the isocyanuric acid derivative (b1) can be represented by general formula 1:

[0010]

[Structure 2]



(in the formula, R_1 represents hydrogen atom or methyl group; R_2 represents hydrogen atom or C_{1-5} alkyl group; n is a whole number of 1-20).

[0011]

Optical fiber cladding resin compositions, wherein the polyisocyanate (b2) is a diisocyanate with molecular weight less than 500. Optical fiber cladding resin composition, wherein the polyisocyanate (b2) is a trimer of a diisocyanate. Optical fiber cladding resin composition, wherein the polyisocyanate (b2) is a trimer of diisocyanate containing at least one monomer diisocyanate having cyclic structure. Optical fiber cladding resin composition containing, in addition to the radical curable compounds (A), a radical curable compound (C) obtained by reacting polyol (c1), polyisocyanate (c2) and compound (c3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group.

[0012]

Optical fiber cladding resin compositions, wherein the polyol (c1) has molecular weight 600-2500. Optical fiber cladding resin composition is characterized by comprising the above optical fiber cladding resin composition and also polymerizable thinner (D). In the optical fiber cladding resin composition, the polymerizable thinner (D) is a monofunctional vinyl monomer that can form a homopolymer with glass-transition temperature 60°C or higher. The optical fiber cladding resin composition is characterized by comprising any one of the above resin compositions and also photosensitizer (E).

[0013]

Optical fiber cladding resin compositions, wherein the photosensitizer (E) contains one or more chosen from the group comprising 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, thioxanthone, thioxanthone derivative, 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide, 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropane-1[sic], 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanone-1.

[0014]

Next, the present invention is explained in further detail. The epoxy acrylate (a1) used in the synthesis of the radical polymerizable compound (A) of the present invention is any reaction product from glycidyl group-containing compound and compound having terminal polymerizable unsaturated group and carboxy group, while preferred for the high rigidity of cured products are reaction products from glycidyl compounds having cyclic structure such as benzene ring, naphthalene ring, spiro ring, dicyclopentadiene, tricyclodecane, etc. and compounds having terminal polymerizable unsaturated group and carboxy group such as acrylic acid, methacrylic acid, etc.

[0015]

Of them, especially preferred for high glass-transition temperature, high rigidity are reaction products from (meth)acrylic acid and glycidyl ethers of aromatic ring-containing phenols such as phenolic resins and bisphenols such as bisphenol A, bisphenol S, bisphenol F, etc. Next, the polyisocyanates (a2) used in the present invention are, e.g. polyisocyanates such as tolylene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, hydrogenated 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, xylylene diisocyanate, hydrogenated xylylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, toluidine diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, trans-cyclohexane 1,4-diisocyanate, lysine diisocyanate, tetramethylxylene diisocyanate, lysine ester triisocyanate, 1,6,11-undecane triisocyanate, 1,8-

diisocyanato-4-isocyanatomethyloctane, 1,3,6-hexamethylene triisocyanate, bicycloheptane triisocyanate, trimethylhexamethylene diisocyanate, etc.

[0016]

Of these, polyisocyanates with cyclic structure are especially preferred for obtaining high rigidity. Next, the compounds (a3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group are, e.g., 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl (meth)acrylate, 2-(meth)acryloyloxyethyl 2-hydroxyethyl phthalate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, 3-acryloyloxyglycerin mono(meth)acrylate, 2-hydroxybutyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-1-(meth)acryloyloxy-3-(meth)acryloyloxypropane, glycerin di(meth)acrylate, polypropylene glycol mono(meth)acrylate, polyethylene glycol mono(meth)acrylate, poly- ϵ -caprolactone mono(meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, ϵ -caprolactone mono(meth)acrylate, etc.

[0017]

The ratio of (a1), (a2) and (a3) used in the radical curable compound (A) of the present invention is given below. Namely, with the total number of hydroxy groups of (a1) being 1, total number of isocyanate groups of the compound (a2) being m and the total number of hydroxy groups of the compound (a3) being n, $(1 + n)/m = 0.5-10.0$, preferably $0.8-5.0$, $1/n = 0.2-6.0$, preferably $0.2-3.0$. Such radical curable compounds (A) are useful as, even alone, optical fiber cladding resin compositions.

[0018]

For further improving curability, the present invention also provides optical fiber cladding resin compositions containing, in addition to the radical curable compound (A), radical curable compound (B) obtained by reacting isocyanuric acid derivative (b1) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group, polyisocyanate (b2) and compound (b3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group.

[0019]

Namely, the isocyanuric acid derivatives (b1) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group used for the synthesis of the radical polymerizable compound (B) may be any compound having polymerizable unsaturated group, hydroxy group and isocyanuric acid structure in the molecule, while commonly used are products obtained by addition of isocyanuric acid with lactones such as γ -butyrolactone, γ -valerolactone, δ -valerolactone, ϵ -caprolactone, D-glucono-1,4-lactone, 1,10-phenanthrenecarbolactone, 4-penten-5-olide, 12-dodecanolide, etc.,

alkylene oxide such as ethylene oxide, propylene oxide, etc., or cyclic ether such as tetrahydrofuran, etc., followed by dehydrative condensation or ester exchange reaction with carboxy compound having polymerizable unsaturated group such as (meth)acrylic acid, (meth)acrylic acid esters, etc. at an equivalent ratio, leaving 1 mol or more of the hydroxy group formed.

[0020]

Of these, the radical curable compounds of isocyanuric acid derivative represented by the general formula 1 are preferred for making optical fiber cladding resin compositions for tough resin coating layer with high rigidity. For polyisocyanates (b2), polyisocyanates similar to the above (a2) are used. Of these, polyisocyanates with molecular weight 500 or lower are preferred for obtaining high rigidity. Furthermore, besides those described above, the polyisocyanates (b2) used in the present invention may be trimers of the above diisocyanates. The diisocyanate trimers are compounds having isocyanuric acid skeleton formed by trimerization of diisocyanate and three isocyanate groups. The three diisocyanates used as the monomers may be same or different.

[0021]

Of these, for high glass-transition temperature, the diisocyanate trimers from at least one diisocyanate monomer having aromatic or alicyclic ring structure are preferred. The (b3) used in the present invention may be similar to the above (a3), e.g., 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl (meth)acrylate, 2-(meth)acryloyloxyethyl 2-hydroxyethyl phthalate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, 3-acryloyloxyglycerin mono(meth)acrylate, 2-hydroxybutyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-1-(meth)acryloyloxy-3-(meth)acryloyloxypropane, glycerin di(meth)acrylate, polypropylene glycol mono(meth)acrylate, polyethylene glycol mono(meth)acrylate, poly- ϵ -caprolactone mono(meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, ϵ -caprolactone mono(meth)acrylate, etc.

[0022]

The ratio of (b1), (b2) and (b3) used in the radical curable compound (A) of the present invention is given below. Namely, with the total number of hydroxy groups of (b1) being 0, total number of isocyanate groups of the compound (b2) being p and the total number of hydroxy groups of the compound (b3) being q , $(o + q)/p = 0.5-2.0$, preferably $0.8-1.5$, $q/o = 0-8.0$, preferably $0-4.0$.

[0023]

The radical curable compounds (B) may contain both isocyanuric acid derivative (b1)-the above isocyanate reaction product and the isocyanuric acid derivative (b1)-diisocyanate trimer reaction product. For such radical curable compounds (B), to 100 parts of the radical curable compound (A), 300 parts of the radical curable compound (B) is the upper limit. Besides the above (A), the optical fiber cladding resin compositions of the present invention may contain radical curable compound (C) synthesized from conventional polyol (c1), polyisocyanate (c2) and compound (c3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group.

[0024]

The above polyols (c1) may be polyester polyols obtained by polycondensation of polybasic acids and polyhydroxy alcohols, polyester polyols obtained by ring-opening polymerization of lactones, polyether polyols that are cyclic ether polymers and copolymers of two or more of alkylene oxides such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, etc., tetrahydrofuran, alkyl-substituted tetrahydrofuran, etc. Of these, radical curable compounds (C) using polyols of molecular weight 400-3000 are preferred, and of these, radical curable compounds (C) using polyols of molecular weight 600-2500 are especially preferred for obtaining optical fiber cladding resin compositions with high rigidity and low viscosity. The polyisocyanates (c2) may be similar to the polyisocyanates (a2), and the compounds (c3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group may be similar to those (a3) having terminal polymerizable unsaturated group and hydroxy group.

[0025]

The ratio of (c1), (c2) and (c3) used in the radical curable compound (A) of the present invention is given below. Namely, with the total number of hydroxy groups of (c1) being r , total number of isocyanate group of the compound (c2) being s and the total number of hydroxy groups of the compound (c3) being t , $(r + t)/s = 0.5-10.0$, preferably $0.8-5.0$, $r/t = 0.2-6.0$, preferably $0.2-3.0$. Such radical curable compounds (C) are usually used in 400 parts as the upper limit to 100 parts of the radical curable compound (A), while the range of 25-150 parts is preferred for obtaining high rigidity and strength and toughness.

[0026]

In addition to the radical curable compounds (A), for reduced viscosity, the optical fiber cladding resin compositions of the present invention may contain polymerizable thinners (D). The polymerizable thinners (D) are compounds having amino group and hydroxy group, to which (meth)acrylic acid is bonded by esterification reaction, e.g., monofunctional

polymerizable thinners such as methoxyethylene glycol (meth)acrylate, methoxypolyethylene glycol (meth)acrylate, β -(meth)acryloyloxyethyl hydrogen phthalate, β -(meth)acryloyloxyethyl hydrogen succinate, nonylphenoxyethyl (meth)acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meth)acrylate, phenoxyethyl (meth)acrylate, phenoxypolyethylene glycol (meth)acrylate, methoxypolyethylene glycol (meth)acrylate, β -(meth)acryloyloxypropyl hydrogen phthalate, β -(meth)acryloyloxypropyl hydrogen succinate, butoxypolyethylene glycol (meth)acrylate, alkyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate, isobornyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate,

[0027]

2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl (meth)acrylate, 2-(meth)acryloyloxyethyl 2-hydroxyethyl phthalate, 3-acryloyloxyglycerin mono(meth)acrylate, 2-hydroxybutyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-1-(meth)acryloyloxy-3-(meth)acryloyloxypropane, polypropylene glycol mono(meth)acrylate, polyethylene glycol mono(meth)acrylate, poly- ϵ -caprolactone mono(meth)acrylate, dialkylaminoethyl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, mono[2-(meth)acryloyloxyethyl] acid phosphate, trichloroethyl (meth)acrylate, 2,2,3,3-tetrachloropropyl (meth)acrylate, 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl (meth)acrylate, perfluorooctylethyl (meth)acrylate, dicyclopentenylalkyl (meth)acrylate, dicyclopentenyl (meth)acrylate,

[0028]

tricyclodecanyl (meth)acrylate, tricyclodecanyloxyethyl (meth)acrylate, isobornyloxyethyl (meth)acrylate, morpholine (meth)acrylate, N-vinylpyrrolidone, N-vinylpyridine, N-vinylcaprolactone, etc.; bifunctional polymerizable thinners such as 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl 2,2-dimethyl-3-hydroxypropionate di(meth)acrylate, ethylene glycol di(meth)acrylate, polyethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol (meth)acrylate, polypropylene glycol di(meth)acrylate,

[0029]

1,4-butanediol di(meth)acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, glycerin di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, neopentyl glycol hydroxypivalate di(meth)acrylate, bisphenol A-ethylene oxide adduct di(meth)acrylate, bisphenol A-propylene oxide adduct di(meth)acrylate, 2,2'-di(hydroxypropoxyphenyl)propane di(meth)acrylate, 2,2'-di(hydroxyethoxyphenyl)propane di(meth)acrylate, tricyclodecanedimethylol di(meth)acrylate, 2,2'-di(glycidyoxyphenyl)propane (meth)acrylate, etc.;

[0030]

polyfunctional polymerizable thinners such as trimethylolpropane tri(meth)acrylate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate, dipentaerythritol hexa(meth)acrylate, tetramethylolmethane tri(meth)acrylate, tetramethylolmethane tetra(meth)acrylate, tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate tri(meth)acrylate, tris(hydroxypropyl) isocyanurate tri(meth)acrylate, trimellitic acid tri(meth)acrylate[sic], triallyl trimellitate, triallyl isocyanurate, etc.

[0031]

Of these, especially preferred are monofunctional vinyl monomers such as dicyclopentenyl (meth)acrylate, tricyclodecanyl (meth)acrylate, bornyl (meth)acrylate, isobornyl (meth)acrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone, N-vinylpyridine, morpholine (meth)acrylate, N-vinylcaprolactone[sic], vinylcarbazole, etc. for homopolymer glass-transition temperature 60°C or above and low viscosity without sacrifice of glass-transition temperature and strength and toughness. The amount of the polymerizable thinners (D) used should be 5-60 wt% of radical curable compound + polymerizable thinner, preferably 12-45 wt%.

[0032]

Usually, in the case of curing the optical fiber cladding resin compositions of the present invention by UV radiation, it is preferred to add photosensitizers (E) such as photopolymerization initiators, etc. to the above (A), (B), (C) and (D) components. Such photosensitizers may be, e.g., 4-dimethylaminobenzoic acid, 4-dimethylaminobenzoic acid esters, alkoxyacetophenones, benzil dimethyl ketal, benzophenone, benzophenone derivatives, alkyl benzoylbenzoates, bis(4-dialkylaminophenyl) ketone, benzil and benzil derivatives, benzoin and benzoin derivatives, benzoin alkyl ethers, 2-hydroxy-2-methylpropiophenone, 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, thioxanthone, thioxanthone derivatives, 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide, 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropane-1[sic], 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanone-1, etc.

[0033]

Of these, for high curability, especially preferred photosensitizers (E) are one or more chosen from the group comprising 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, thioxanthone and its derivatives, 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide, 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropane-1 [sic], 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanone-1.

[0034]

The photosensitizers (E) are added for curing the optical fiber cladding resin compositions of the present invention by UV radiation, and their content is usually 0.2-10 wt% to 100 wt% for the total of the radical curable compounds (A), (B) and (C) and the polymerizable thinners (D), while 0.05-5 wt% is especially preferred for high curability.

[0035]

Next, the content of the radical curable compound (A) in the optical fiber cladding resin compositions of the present invention is 5-100 wt% to 100 wt% for the total of the radical curable compounds (B) and (C) and the polymerizable thinners (D), while 10-80 wt% is preferred for low viscosity, excellent moldability and strength and toughness of the cured products. While the radical curable compound (B) is not essential in the optical fiber cladding resin compositions of the present invention, it is added for improved curability and strength and toughness. The polymerizable thinners (D) are added for lowering the viscosity of the optical fiber cladding resin compositions of the present invention as needed, and their content is usually 5-60 wt% to 100 wt% for the total of the radical curable compound (A), radical curable compound (B) and (C) and polymerizable thinners (D), while 12-45 wt% is especially preferred for low viscosity, excellent moldability and strength and toughness of the cured products.

[0036]

Beside the above components, the optical fiber cladding resin compositions of the present invention may also contain polymerization inhibitors such as hydroquinone, methoquinone, etc., hindered phenol antioxidants, hindered amine yellowing preventers, phosphate ester type decolorizers, defoamers such as silicone oils, etc., release agents, leveling agents, etc. The cured products from the optical fiber cladding resin compositions of the present invention should have rigidity modulus 120 kg/mm^2 or above with small curing shrinkage, thus suitable for optical fiber cladding resin compositions, useful in ultra-high-density multicore optical fiber cables.

[0037]

EXAMPLES

Next, the present invention is explained in further detail with Application Examples, Comparative Examples, and manufacturing examples. However, the present invention is not limited to such examples. In the examples, parts and % are always based on weight.

[0038]

MANUFACTURING EXAMPLE 1

In a flask fitted with a stirrer, thermometer and reflux condenser, 222 parts of isophorone diisocyanate were stirred and heated to 70°C, treated dropwise over a period of 1 h with 336 parts of hydroxy group-containing acrylate compound (hydroxy group value 167 mg-KOH/g) obtained by ring opening of ϵ -caprolactone with hydroxyethyl acrylate to obtain an intermediate compound I-1. Next, in a flask fitted with a stirrer, thermometer and reflux condenser, 376 parts of bisphenol A epoxy resin (epoxy equivalent 188 g/eq) and 144 parts of acrylic acid at 100°C for 8 h, treated with 558 parts of the intermediate compound I-1 and reacted at 80°C for 5 h to obtain a radical curable compound (A-1).

[0039]

MANUFACTURING EXAMPLE 2

In a flask fitted with a stirrer, thermometer and reflux condenser, 222 parts of isophorone diisocyanate were stirred and heated to 70°C, treated dropwise over a period of 1 h with 116 parts of hydroxyethyl acrylate to obtain an intermediate compound I-2. Next, in a flask fitted with a stirrer, thermometer and reflux condenser, 376 parts of bisphenol A epoxy resin (epoxy equivalent 188 g/eq) and 144 parts of acrylic acid at 100°C for 8 h, treated with 338 parts of the intermediate compound I-2 and reacted at 80°C for 5 h to obtain a radical curable compound (A-2).

[0040]

MANUFACTURING EXAMPLE 3

In a flask fitted with a stirrer, thermometer and reflux condenser, 72 parts of acrylic acid was added to 269 parts of isobornyl acrylate and 218 parts of phenol type epoxy resin (epoxy equivalent 218 g/eq), heated at 100°C for 1 h for the reaction, treated with 338 parts of the intermediate compound I-2 and heated at 80°C for 5 h to obtain a radical curable compound (A-3).

[0041]

MANUFACTURING EXAMPLE 4

In a flask fitted with a stirrer, thermometer and reflux condenser, 456 parts of trishydroxyethyl isocyanurate acrylic acid ester (hydroxy group value 123 mg-KPH/g) and 84 parts of hexamethylene diisocyanate were stirred at 80°C for 5 h to obtain a radical curable compound (B-1).

[0042]

MANUFACTURING EXAMPLE 5

In a flask fitted with a stirrer, thermometer and reflux condenser, 456 parts of trishydroxyethyl isocyanurate acrylic acid ester (hydroxy group value 123 mg-KPH/g) and 672 parts of hydroxy group-containing acrylate compound (hydroxy group value 167 mg-KOH/g) obtained by ring opening of ϵ -caprolactone with hydroxyethyl acrylate were heated under stirring to 80°C, treated with 550 parts of polyisocyanate compound (22.9 NCO%) that is a trimer obtained by isocyanuration of hexamethylene diisocyanate and stirred and heated at 80°C for 5 h to obtain a radical curable compound (B-2).

[0043]

MANUFACTURING EXAMPLE 6

In a flask fitted with a stirrer, thermometer and reflux condenser, 444 parts of isophorone diisocyanate was heated to 70°C, treated with 1000 parts of polytetramethylene glycol (hydroxy group value 112 mg-KOH/g), heated at 70°C for 5 h, treated with 232 parts of hydroxyethyl acrylate and reacted for 5 h to obtain a radical curable compound (C-1).

[0044]

MANUFACTURING EXAMPLE 7

In a flask fitted with a stirrer, thermometer and reflux condenser, 352 parts of tolylene diisocyanate were heated to 70°C, treated with 2000 parts of polyether polyol (hydroxy group value 56 mg-KOH/g) obtained by copolymerizing tetrahydrofuran and propylene oxide, reacted at 70°C for 5 h, treated 232 parts of hydroxyethyl acrylate, and further reacted for 5 h to obtain a radical curable compound (C-2).

[0045]

MANUFACTURING EXAMPLE 8

A mixture formed by adding 44 parts of acrylic acid to 376 parts of epoxy resin (epoxy equivalent 188 g/eq) obtained by reacting epichlorohydrin and bisphenol A was reacted at 100°C for 8 h to obtain a radical curable compound (Y).

[0046]

APPLICATION EXAMPLES 1-8, COMPARATIVE EXAMPLES 1 AND 2

The radical curable compounds (A-1)~(A-3), (B-1), (B-2), (C-1), (C-2), (Y) synthesized in the above Manufacturing Examples 1-8, polymerizable thinners (D-1)~(D-4) and photosensitizers (E-1)~(E-6) were compounded in the ratio shown in the table into a uniform

mixture, filtered through a 10 μm cartridge filter to obtain optical fiber cladding resin compositions of the present invention and comparison. Next, the optical fiber cladding resin compositions were measured for ① viscosity, ② rigidity modulus of cured product, and ③ curing shrinkage according to the methods described below.

① Viscosity

Measured at 25°C using a Brookfield rotating viscometer.

Preparation of cured sheet

Each optical fiber cladding resin composition was coated using an applicator on a clean smooth glass plate and irradiated using a metal halide lamp conveyer type UV irradiator under a nitrogen atmosphere at UV dose 1000 mj/cm^2 to obtain a cured sheet.

[0047]

PREPARATION OF MEASUREMENT SHEET

The above cured sheet was punched using the super dumbbell (JIS K7113-2 dumbbell) of the Dumbbell Co. and measured for rigidity modulus. The cured sheet had a thickness in the range of 0.03-0.06 mm. To prevent slip of the measurement sheet in the chuck during measurement, four places left and right and up and down outside the bench marks (25 mm) were fixed by iron plate with thickness 0.3 mm and length and width 20 mm and an adhesive (Aron Alpha, product of Toa Gosei Kagaku Co.).

[0048]

② Rigidity modulus of cured product

Using RTM-100 tensile tester of Toyo Baldwin Co., the air chuck gap of the tensile tester was set at 25 mm, and the fixed part of the measurement sheet was set in the chuck gap. The specimen was then stretched at a rate of 1 mm/min, measuring the stress at the time of 2.5% elongation, and the rigidity modulus was calculated using the equation: rigidity modulus = stress at 2.5% elongation/0.025. Measurements were made three times and the average value is given.

[0049]

③ Curing shrinkage

Each optical fiber cladding resin composition shown in the table was added to a height of about 5 mm in a stainless pan with inner diameter 30 mm and height 10 mm and irradiated with UV radiation of 1000 mj/cm^2 in a nitrogen atmosphere using a metal halide lamp conveyer type UV irradiator to obtain a cured specimen for density measurement, which was then measured for density (D_s) at $23 \pm 2^\circ\text{C}$. The immersion liquid used was 99.5% ethanol. The optical fiber cladding resin compositions of the table were also measured for density (D_L) at $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

according to JIS K6901. Measurements were made twice, and the curing shrinkage was calculated using the equation: curing shrinkage = $(D_s - DL)/D_s$

[0050]

EXPLANATION OF THE COMPONENTS IN THE EXAMPLES IN TABLES

The polymerizable thinners (D) and photosensitizers (E) in the tables are described below.

- D-1: isobornyl acrylate
- D-2: N-vinyl-2-pyrrolidone
- D-3: pentaerythritol triacrylate
- D-4: tetraethylene glycol diacrylate

[0051]

- E-1: 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone
- E-2: 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide
- E-3: 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanone-1
- E-4: 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropane-1[sic]
- E-5: 2,4-diethylthioxanthone
- E-6: diethoxyacetophenone

[0052]

Table I

Items			Application Example 1	Application Example 2
Compositions	Radical curable compound (A)	(A-1)	72.5	-
		(A-2)	-	72.5
		(A-3)	-	-
	Radical curable compound (B)	(B-1)	-	-
		(B-2)	-	-
	Radical curable compound (C)	(C-1)	-	-
		(C-2)	-	-
	Radical curable compound (Y)		-	-
	Polymerizable thinner (D)	(D-1)	17.5	17.5
		(D-2)	10.0	10.0
		(D-3)	-	-
		(D-4)	-	-
	Photosensitizer (E)	(E-1)	-	3.0
		(E-2)	-	0.5
		(E-3)	0.5	-
		(E-4)	0.5	-
		(E-5)	-	-
		(E-6)	-	-
Properties	Viscosity (poise/25°C)		91	215
	Rigidity modulus (kg/mm ²)		508	535
	Curing shrinkage (%)		5.1	4.7

[0053]

Table II

Items			Application Example 3	Application Example 4
Compositions	Radical curable compound (A)	(A-1)	-	40.0
		(A-2)	-	-
		(A-3)	50.0	-
	Radical curable compound (B)	(B-1)	-	22.8
		(B-2)	-	9.7
	Radical curable compound (C)	(C-1)	-	-
		(C-2)	-	-
	Radical curable compound (Y)		-	-
	Polymerizable thinner (D)	(D-1)	25.0	17.5
		(D-2)	25.0	10.0
		(D-3)	-	-
		(D-4)	-	-
	Photosensitizer (E)	(E-1)	-	-
		(E-2)	2.0	-
		(E-3)	-	-
		(E-4)	-	1.0
		(E-5)	-	0.2
		(E-6)	-	-
Properties	Viscosity (poise/25°C)		325	69
	Rigidity modulus (kg/mm ²)		243	207
	Curing shrinkage (%)		5.5	5.3

[0054]

Table III

Items			Application Example 5	Application Example 6
Compositions	Radical curable compound (A)	(A-1)	20.0	36.5
		(A-2)	-	-
		(A-3)	-	-
	Radical curable compound (B)	(B-1)	26.3	-
		(B-2)	26.2	-
	Radical curable compound (C)	(C-1)	-	36.5
		(C-2)	-	-
	Radical curable compound (Y)		-	-
	Polymerizable thinner (D)	(D-1)	17.5	12.0
		(D-2)	10.0	15.0
		(D-3)	-	-
		(D-4)	-	-
	Photosensitizer (E)	(E-1)	-	4.0
		(E-2)	1.0	-
		(E-3)	-	-
		(E-4)	-	-
		(E-5)	-	-
		(E-6)	-	-
Properties	Viscosity (poise/25°C)		64	41
	Rigidity modulus (kg/mm ²)		214	124
	Curing shrinkage (%)		5.6	4.5

[0055]

Table IV

Items		Application Example 7
Compositions	Radical curable compound (A)	(A-1)
		(A-2)
		(A-3)
	Radical curable compound (B)	(B-1)
		(B-2)
	Radical curable compound (C)	(C-1)
		(C-2)
	Radical curable compound (Y)	
	Polymerizable thinner (D)	(D-1)
		(D-2)
		(D-3)
		(D-4)
	Photosensitizer (E)	(E-1)
		(E-2)
		(E-3)
		(E-4)
		(E-5)
		(E-6)
Properties	Viscosity (poise/25°C)	
	Rigidity modulus (kg/mm ²)	
	Curing shrinkage (%)	

[0056]

Table V

Items			Comparative Example 1	Comparative Example 2
Compositions	Radical curable compound (A)	(A-1)	-	-
		(A-2)	-	-
		(A-3)	-	-
	Radical curable compound (B)	(B-1)	-	-
		(B-2)	-	-
	Radical curable compound (C)	(C-1)	60.0	30.0
		(C-2)	-	-
	Radical curable compound (Y)		10.0	22.0
	Polymerizable thinner (D)	(D-1)	10.0	3.0
		(D-2)	10.0	3.0
		(D-3)	5.0	14.0
		(D-4)	5.0	28.0
	Photosensitizer (E)	(E-1)	-	-
		(E-2)	-	-
		(E-3)	-	-
		(E-4)	-	-
		(E-5)	-	-
		(E-6)	3.0	3.0
Properties	Viscosity (poise/25°C)		29.5	11.5
	Rigidity modulus (Kg/mm ²)		55	111
	Curing shrinkage (%)		9.5	7.5

[0057]

EFFECTS OF THE INVENTION

According to the present invention, active energy beam-curable resin compositions with low curing shrinkage and giving cured products with extremely high rigidity and strength and toughness can be obtained, thus these resin compositions can be used for making ultra-high-density multicore optical fiber cables.

PHOENIX

TRANSLATIONS

...the height of Excellence...

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 5[1993]-271618

**Translated from Japanese into English
by Phoenix Translations Code No. 3-1387**

6306 HIGHLAND HILLS DR., AUSTIN, TX 78731 phone: (512) 343-8389,
toll-free 877-452-1348, fax (512) 343-6721, email: phoenixtranslations@ev1.net

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-271618

(43) 公開日 平成5年(1993)10月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 175/16	PHM	8620-4 J		
C 0 3 C 25/02		B 7821-4 G		
C 0 8 F 299/02	MRS	7442-4 J		
299/06	MRX	7442-4 J		
G 0 2 B 6/44	3 0 1 A	7036-2 K		

審査請求 未請求 請求項の数16(全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-73952

(22) 出願日 平成4年(1992)3月30日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 斎藤 治

埼玉県上尾市浅間台3-16-10

(72) 発明者 服部 巖

東京都江戸川区鹿骨6-7-20

(72) 発明者 一ノ瀬 栄寿

千葉県市原市辰巳台3-12-137

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 光ファイバー被覆用樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 エポキシアクリレートとポリイソシアネートと末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物の反応により得られるラジカル硬化性化合物を含有する光ファイバー被覆用樹脂組成物、及びラジカル硬化性化合物に加え、末端に重合性不飽和基と水酸基とを有するイソシアヌル酸誘導体とポリイソシアネートと末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物との反応により得られるラジカル硬化性化合物または、ポリオールとポリイソシアネートと末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物の反応により得られるラジカル硬化性化合物を含有する光ファイバー被覆用樹脂組成物。更にこれらに重合性希釈剤及び／または光増感剤を含有する光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【効果】 剛性が極めて高く、強靱な硬化物を与え、かつ硬化収縮率が小さい光ファイバー被覆用樹脂組成物を提供し、超高密度多芯光ファイバーケーブルの製造に有用である。

1

【特許請求の範囲】

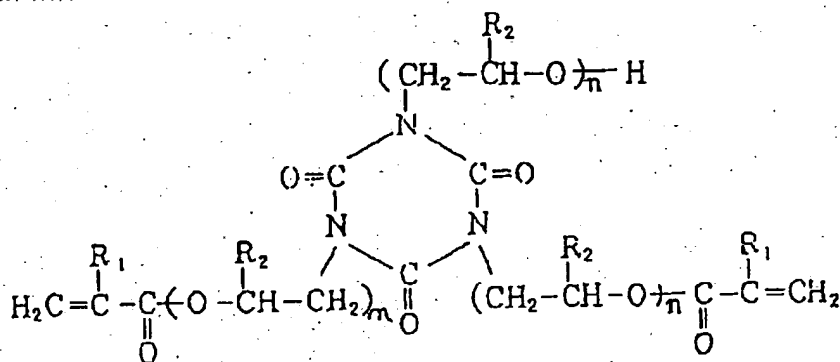
【請求項1】 エポシアクリレート (a1) とポリイソシアネート (a2) と末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物 (a3) の反応により得られるラジカル硬化性化合物 (A) を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項2】 エポシアクリレート (a1) が環状構造を有する化学構造である請求項1記載の光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項3】 エポシアクリレート (a1) がビスフェノール類および/またはフェノール樹脂のグリシジルエーテルと末端に重合性不飽和基とカルボキシル基とを有する化合物の反応生成物である請求項1記載の光ファイバー被覆用樹脂組成物。

10

*



(式中、R₁は水素原子またはメチル基を、R₂は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表わし、nは1~20の整数である。)で示されるイソシアヌル酸誘導体である請求項5項記載の光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項7】 ポリイソシアネート (b2) が分子量500未満のジイソシアネートである請求項5項記載の光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項8】 ポリイソシアネート (b2) がジイソシアネートの3量体である請求項5項記載の光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項9】 ポリイソシアネート (b2) が、環状構造を有するジイソシアネートを少なくとも一つの単量体とするジイソシアネートの3量体である請求項5項記載の光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1~4項記載のラジカル硬化性化合物 (A) に加え、ポリオール (c1) とポリイソシアネート (c2) と末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物 (c3) の反応により得られるラジカル硬化性化合物 (C) を含有する光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項11】 ポリオール (c1) が分子量600~2500のポリオールである請求項10項記載の光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項12】 請求項1~11のいずれか1項に記載

50

2

*【請求項4】 ポリイソシアネート (a2) が、環状構造を有する化学構造である請求項1項記載の光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1~4項記載のラジカル硬化性化合物 (A) に加え、末端に重合性不飽和基と水酸基とを有するイソシアヌル酸誘導体 (b1) とポリイソシアネート (b2) と末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物 (b3) との反応により得られるラジカル硬化性化合物 (B) を含有する光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項6】 イソシアヌル酸誘導体 (b1) が、一般式1

【化1】

の光ファイバー被覆用樹脂組成物に、更に重合性希釈剤 (D) を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項13】 重合性希釈剤 (D) が、単独重合体のガラス転移点が60℃以上の単官能ビニル系単量体である請求項12記載の光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項14】 請求項1~11項または13項のいずれか1項に記載の樹脂組成物に更に光増感剤 (E) を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項15】 請求項12項に記載の樹脂組成物に更に光増感剤 (E) を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【請求項16】 光増感剤 (E) が1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントンおよびチオキサントン誘導体、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1から成る群から選ばれる1種または2種類以上の混合系である請求項14または15項記載の光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は剛性が極めて高く、かつ硬化収縮率の小さな光ファイバー被覆用樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、光ファイバーは大容量情報の伝送媒体として飛躍的な技術進歩を遂げ、種々の分野で実用化されている。通常、光ファイバーは外径約125 μ mのガラスであり、このなかに光を通して情報伝送を行う。しかし、ガラスは他の物体との接触や雰囲気中の塵との接触による物理的損傷や、空気中の水分等の化学物質による化学的侵食を受け易く、これらの損傷を起点として、極めて容易に破断するという性質がある。一方、光ファイバーに外部より応力がかけられると、ガラスの中を通過している光の損失が大きくなり、情報を正確に伝送出来ないという問題がある。これらの問題を解決するため、通常、光ファイバーには、極めて柔軟な1次被覆層と剛性の高い2次被覆層とからなる樹脂被覆層が設けられている。

【0003】これらの樹脂被覆層用の樹脂としては、線引き被覆工程で、ガラスロッドを高温で熔融線引きすると同時に樹脂被覆層を形成させる必要性から、紫外線、電子線で瞬時に液体から固体に硬化する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が使用されている。これらの活性エネルギー線硬化型樹脂組成物としては、特公平2-21424等が公知となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、近年、より大量の情報を伝送するという社会的要請が逼迫しており、この為、従来より外径が小さく、かつ多心の超高密度多心光ファイバーケーブルが必要とされている(1991年電子情報通信学会春季全国大会講演論文集、分冊4、B-871)。これを実現させる為には、光ファイバーの樹脂被覆層の厚さを薄くして、細径化が必要があるが、細径化しても伝送特性を低下させないことが必要である。この為、2次被覆層用の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物として、硬化物の剛性が極めて高く、かつ線引き被覆工程時に樹脂被覆層に残る残留応力を小さくできる、硬化収縮率が小さい樹脂組成物が求められている(1991年電子情報通信学会秋季全国大会講演論文集、分冊4、B-543)。

【0005】しかしながら、特公平2-2142号公報に示めされる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物では、

120Kg/mm²以上の高い剛性率の樹脂被覆層は得られず、かつ硬化収縮が大きいという欠点があった。このように、光ファイバー被覆用樹脂組成物の分野では、剛性が極めて高く、強靱な硬化物を与え、かつ硬化収縮率の小さな活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の開発が課題となっている。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる状況に鑑み、本発明者等は、更に鋭意検討した結果、特定の化学構造を有する化合物を反応して得られるラジカル重合性化合物が、剛性が極めて高く、強靱な硬化物を与え、かつ硬化収縮率の小さな光ファイバー被覆用樹脂組成物になることを見だし本発明を完成するに至った。

【0007】

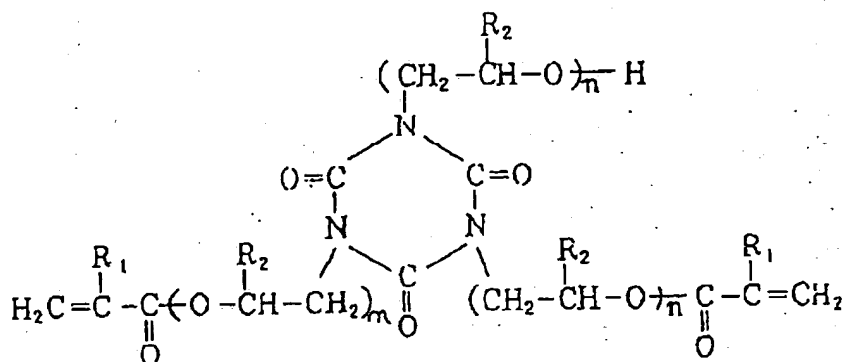
【構成】本発明は、剛性が極めて高く、かつ硬化収縮率の小さな光ファイバー被覆用樹脂組成物に関するものである。即ち、本発明は、エポキシアクリレート(a1)とポリイソシアネート(a2)と末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物(a3)の反応により得られるラジカル硬化性化合物(A)を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用樹脂組成物。及びに該エポキシアクリレート(a1)が環状構造を有する化学構造であるラジカル硬化性化合物(A)を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【0008】及びに該エポキシアクリレート(a1)がビスフェノール類および/またはフェノール樹脂のグリシジルエーテルと末端に重合性不飽和基とカルボキシル基とを有する化合物の反応生成物であるラジカル硬化性化合物(A)を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用樹脂組成物。及びに該ポリイソシアネート(a2)が、環状構造を有する化学構造であるラジカル硬化性化合物(A)を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【0009】並びに、ラジカル硬化性化合物(A)に加え、末端に重合性不飽和基と水酸基とを有するイソシアヌル酸誘導体(b1)とポリイソシアネート(b2)と末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物(b3)との反応により得られるラジカル硬化性化合物(B)を含有する光ファイバー被覆用樹脂組成物。及びに該イソシアヌル酸誘導体(b1)が、

【0010】一般式1

【化2】



(式中、R₁は水素原子またはメチル基を、R₂は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表わし、nは1～20の整数である。)で示されるイソシアヌル酸誘導体である光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【0011】及びに該ポリイソシアネート（b2）が分子量500未満のジイソシアネートである光ファイバー被覆用樹脂組成物。及びに該ポリイソシアネート（b2）がジイソシアネートの3量体である光ファイバー被覆用樹脂組成物。及びに該ポリイソシアネート（b2）が、環状構造を有するジイソシアネートを少なくとも一つの単量体とするジイソシアネートの3量体である光ファイバー被覆用樹脂組成物。並びに、ラジカル硬化性化合物（A）に加え、ポリオール（c1）とポリイソシアネート（c2）と末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物（c3）の反応により得られるラジカル硬化性化合物（C）を含有する光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【0012】及びに該ポリオール（c1）が分子量600～2500のポリオールである光ファイバー被覆用樹脂組成物。並びにそれらの樹脂組成物に、更に重合性希釈剤（D）を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用樹脂組成物。及びに該重合性希釈剤（D）が、単独重合体のガラス転移点が60℃以上の単官能ビニル系単量体である光ファイバー被覆用樹脂組成物。並びにそれらの樹脂組成物に、更に光増感剤（E）を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用樹脂組成物。

【0013】及びに該光増感剤(E)が1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントンおよびチオキサントン誘導体、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1から成る群から選ばれる1種または2種類以上の混合系である光ファイバー被覆用樹脂組成物から成る光ファイバー被覆用樹脂組成物である。

【0014】以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明のラジカル重合性化合物（A）を合成するのに用いられるエポキシシアクリレート（a1）としては、グリシジ

ル基を有する化合物と末端に重合性不飽和基とカルボキシル基とを有する化合物の反応生成物であればいずれでも良いが、なかでもベンゼン環、ナフタレン環、スピロ環、ジシクロペンタジエン、トリシクロデカン等の環状構造を有し、かつグリシジル基を有する化合物とアクリル酸、メタクリル酸等の末端に重合性不飽和基とカルボキシル基とを有する化合物の反応生成物が、硬化物の剛性が高いので好ましい。

【0015】更にこれらの中でも、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF等のビスフェノール類およびフェノール樹脂等の芳香環を含むフェノール類のグリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸の反応生成物が、ガラス転移温度が高く、剛性が高いので、特に好ましい。次に、本発明で用いられるポリイソシアネート(a2)としては、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサシクロ1,4-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートが使用される。

【0016】これらの中では、環状構造を有する化学構造であるポリイソシアネートが、高い剛性が得られるので特に好ましい。次に、末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物（a3）としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフル酸、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、

7

3-アクリロイルオキシグリセリンモノ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-1- (メタ) アクリロキシ-3- (メタ) アクリロキシプロパン、グリセリンジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリε-カプロラクトンモノ (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ε-カプロラクトンモノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0017】本発明のラジカル硬化性化合物 (A) に用いられる (a1) (a2) (a3) の量的関係は、以下のようなものである。即ち、(a1) の総水酸基数を1、化合物 (a2) の総イソシアネート基数をm、化合物 (a3) の総水酸基数をnとすると、 $(1+n)/m=0.5\sim 10.0$ で、より好ましくは、 $0.8\sim 5.0$ であり、かつ、 $1/n=0.2\sim 6.0$ で、より好ましくは、 $0.2\sim 3.0$ のものである。このようなラジカル硬化性化合物 (A) は、単独でも光ファイバー被覆用樹脂組成物として有用である。

【0018】更に本発明の光ファイバー被覆用樹脂組成物はラジカル硬化性化合物 (A) に加え、硬化性を一層向上させる目的で、末端に重合性不飽和基と水酸基とを有するイソシアヌル酸誘導体 (b1)、ポリイソシアネート (b2) 及び末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物 (b3) との反応により得られるラジカル硬化性化合物 (B) を含有するものも提供するものである。

【0019】即ち、ラジカル重合性化合物 (B) を合成するのに用いられる末端に重合性不飽和基と水酸基とを有するイソシアヌル酸誘導体 (b1) は、分子中に重合性不飽和基と水酸基とイソシアヌル酸構造を有する化合物であればいずれでもよいが、イソシアヌル酸にγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、D-グルコノ-1,4-ラクトン、1,10-フェナントレンカルボラクトン、4-ベンテン-5-オリド、12-デカノリド等のラクトン類あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドやテトラヒドロフラン等の環状エーテルを付加させ、生じた水酸基を1モル以上残す当量比で (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル等の重合性不飽和基を有するカルボキシル化合物を脱水縮合あるいはエステル交換反応により反応させたものが通常用いられる。

【0020】これらのなかでは一般式1で示されるイソシアヌル酸誘導体ラジカル硬化性化合物が、剛性が高く強靱な樹脂被覆層を与える光ファイバー被覆用樹脂組成物が得られるので好ましい。次いで、ポリイソシアネート (b2) としては、上記 (a2) と同様のポリイソシアネートが使用される。これらのなかでは、分子量50

8

0未満のポリイソシアネートが高い剛性が得られるので好ましい。更に、本発明で用いられるポリイソシアネート (b2) としては上記以外に上記のジイソシアネートの3量体も用いられる。このジイソシアネートの3量体とは、ジイソシアネートを3量化して得られるイソシアヌル酸骨格と3つのイソシアネート基を有する化合物で、単量体として用いられる3つのジイソシアネートはそれぞれ異なる種類のものであっても、同一のものであっても構わない。

10 【0021】これらのなかでは、芳香環や脂環等の環状構造を有するジイソシアネートを少なくとも一つの単量体とするジイソシアネートの3量体が、ガラス転移温度を高くする上で好ましい。本発明で用いられる (b3) は、上記の (a3) と同様な、例えば2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-1- (メタ) アクリロキシ-3- (メタ) アクリロキシプロパン、グリセリンジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリε-カプロラクトンモノ (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ε-カプロラクトンモノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

30 【0022】本発明のラジカル硬化性化合物 (B) に用いられる (b1)、(b2)、(b3) の量関係は、(b1) の総水酸基数をo、化合物 (b2) の総イソシアネート基数をp、化合物 (b3) の総水酸基数をqとすると、 $(o+q)/p=0.5\sim 2.0$ で、より好ましくは、 $0.8\sim 1.5$ であり、かつ、 $q/o=0\sim 8.0$ で、より好ましくは0~4.0の範囲にあるものである。

40 【0023】また、ラジカル硬化性化合物 (B) はイソシアヌル酸誘導体 (b1) と上記ポリイソシアネートの反応生成物とイソシアヌル酸誘導体 (b1) とジイソシアネートの3量体の反応生成物の両者を含むものでも構わない。これらラジカル硬化性化合物 (B) は、ラジカル硬化性化合物 (A) 100部に、ラジカル硬化性化合物 (B) を300部を上限に用いられる。さらに、本発明の光ファイバー被覆用樹脂組成物には、上記 (A) 以外に、従来から使用されているポリオール (c1) とポリイソシアネート (c2) と末端に重合性不飽和基と水酸基とを含有する化合物 (c3) から合成されるラジカル硬化性化合物 (C) を添加したものでも構わない。

50 【0024】上記ポリオール (c1) としては、多塩基

酸と多価アルコールを重縮合して得られるポリエステルポリオール、ラク톤を開環重合して得られるポリエステルポリオール、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシド、テトラヒドロフラン、アルキル置換テトラヒドロフラン等の環状エーテルの重合体またはこれらの2種以上共重合体であるポリエーテルポリオールが挙げられる。これらのなかでは、分子量が400から3000のポリオールを用いたラジカル硬化性化合物(C)が好ましく、中でも分子量が600から2500のポリオールを用いたラジカル硬化性化合物(C)が剛性率が高く、粘度の低い光ファイバー被覆用樹脂組成物が得られるので特に好ましい。またポリイソシアネート(c2)としては、ポリイソシアネート(a2)と同様のものが、また末端に重合性不飽和基と水酸基とを含有する化合物(c3)としては、末端に重合性不飽和基と水酸基とを含有する化合物(a3)と同様のものがそれぞれ用いられる。

【0025】本発明のラジカル硬化性化合物(C)に用いられる(c1)、(c2)、(c3)の量関係は、

(c1)の総水酸基数をr、化合物(c2)の総イソシアネート基数をs、化合物(c3)の総水酸基数をtとすると、 $(r+t)/s=0.5\sim 10.0$ で、好ましくは、 $0.8\sim 5.0$ であり、かつ、 $r/t=0.2\sim 6.0$ で、より好ましくは $0.2\sim 3.0$ の範囲にあるものである。ラジカル硬化性化合物(C)は、ラジカル硬化性化合物(A)100部に対し、通常400部を上限に用いられるが、高い剛性率と強靱性を与える上から、25部から150部の範囲で使用する方がより好ましい。

【0026】更に本発明の光ファイバー被覆用樹脂組成物は、ラジカル硬化性化合物(A)に加え、粘度を下げる目的で通常重合性希釈剤(D)を含有する。重合性希釈剤(D)としては、アミノ基や水酸基を含む化合物に(メタ)アクリル酸がエステル化反応で結合した構造の化合物等が挙げられ、例えばメトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、 β -(メタ)アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンフタレート、 β -(メタ)アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンサクシネート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メ

タ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、

【0027】2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、3-アクリロイルオキシグリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパン、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ ϵ -カプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]アジドホスフェート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフロロブチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、

【0028】トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、およびN-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルカプロラクトン等の単官能重合性希釈剤、同様に、例えば2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートのジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、

【0029】1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ジ(ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ジ(ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールのジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ジ(グリシジルオキシフェニル)プロパンの(メタ)アクリル酸付加物等の2官能重合性希釈剤、

【0030】同様に、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ

(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ
(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ
(メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ
(メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ
(メタ) アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)
イソシアヌレート、トリ(メタ) アクリレート、トリ
リス(ヒドロキシプロピル) イソシアヌレート、トリ
(メタ) アクリレート、トリメリット酸のトリ(メタ)
アクリレートと、トリアリルトリメリット酸、トリアリ
ルイソシアヌレート等の多官能重合性希釈剤がある。

【0031】これらのなかでは、ジシクロペンテニル
(メタ) アクリレート、トリシクロデカニル(メタ) ア
クリレート、ボルニル(メタ) アクリレート、イソボル
ニル(メタ) アクリレート、N-ビニル-2-ピロリド
ン、N-ビニルピリジン、モルホリン(メタ) アクリレ
ート、N-ビニルカプロラクトン、ビニルカルバゾール
等の単独重合体のガラス転移点が60℃以上の単官能ビ
ニル系単量体が、粘度が低く、ガラス転移温度、強靱性
を低下させないので特に好ましい。重合性希釈剤(D)
は、ラジカル硬化性化合物との総和物の5~60重量%
の範囲で用いることが好ましく、なかでも12~45%
の範囲で用いることが特に好ましい。

【0032】通常、紫外線により本発明の光ファイバー
被覆用樹脂組成物を硬化させる場合には、上記(A)、
(B)、(C)及び(D)成分に更に光重合開始剤等の
光増感剤(E)を加えることが好ましい。該光増感剤
(E)としては、例えば4-ジメチルアミノ安息香酸、
4-ジメチルアミノ安息香酸エステル、アルコキシアセ
トフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノ
ンおよびベンゾフェノン誘導体、ベンゾイル安息香酸ア
ルキル、ビス(4-ジアルキルアミノフェニル)ケト
ン、ベンジルおよびベンジル誘導体、ベンゾインおよび
ベンゾイン誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、2-
ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロ
キシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントンお
よびチオキサントン誘導体、2, 4, 6-トリメチルベ
ンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-メチル
-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリ
ノプロパン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-
1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等が挙げ
られる。

【0033】これらのなかでは、1-ヒドロキシシクロ
ヘキシルフェニルケトン、チオキサントンおよびチオキ
サントン誘導体、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジ
フェニルフォスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-
(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン
-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-
モルホリノフェニル)-ブタノン-1の群から選ばれる
1種または2種類以上の混合系が硬化性が高いので光増
感剤(E)として特に好ましい。

【0034】光増感剤(E)は本発明の光ファイバー被
覆用樹脂組成物を紫外線で硬化させるために添加するも
ので、通常ラジカル硬化性化合物(A)、(B)、
(C)と重合希釈剤(D)の各組み合わせの混合物の合
計100重量%に対し0.2~10重量%含有させる。
なかでも硬化性が大きくなる点で0.5~5重量%が特
に好ましい。

【0035】次に、本発明の光ファイバー被覆用樹脂組
成物中の上記ラジカル硬化性化合物(A)は、ラジカル
硬化性化合物(A)、ラジカル硬化性化合物(B)、
(C)、重合希釈剤(D)の合計100重量%中、5~
100重量%含有させる。なかでも粘度が低く、成形性
に優れ、硬化物が強靱となる点で10~80重量%が好
ましい。また、ラジカル硬化性化合物(B)は本発明の
光ファイバー被覆用樹脂組成物に必須のものでは無い
が、硬化性及び強靱性を向上させる目的で添加される。
また、重合性希釈剤(D)は本発明の光ファイバー被
覆用樹脂組成物の粘度を必要に応じて、下げる目的で添
加されるもので、通常ラジカル硬化性化合物(A)、ラジ
カル硬化性化合物(B)、(C)および重合希釈剤
(D)の合計100重量%中、5~60重量%含有させ
る。なかでも粘度が低く、成形性に優れ、硬化物が強靱
となる点で12~45重量%が特に好ましい。

【0036】さらに、本発明の光ファイバー被覆用樹脂
組成物には、上記成分以外に、ヒドロキノン、メトキノ
ン等の重合禁止剤、ヒンダードフェノール系の酸化防止
剤、ヒンダードアミン系の黄変防止剤、燐酸エステル系
の脱色剤、シリコーンオイル等の消泡剤、離型剤、レベ
リング剤等を添加しても構わない。本発明による光ファ
イバー被覆用樹脂組成物を用いて作成した硬化物の剛性
率はいずれも120Kg/mm²以上であり、強靱な硬
化物を与え、かつ硬化収縮率が小さい為、光ファイバー
被覆用樹脂組成物を提供し、超高密度多芯光ファイバー
ケーブルの製造に有用である。

【0037】

【実施例】次に実施例、比較例および製造例により本発
明をより具体的に説明するが、もとより本発明はこれに
より何等限定されるものではない。尚、例中の部および
%はすべて重量基準である。

【0038】(製造例1) 攪拌機、温度計、還流冷却管
を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネートを
222部仕込み、攪拌しながら70℃まで昇温し、ε-
カプロラク톤をヒドロキシエチルアクリレートで開環
せしめた水酸基含有アクリレート化合物(水酸基価16
7mg-KOH/g)336部を、1時間かけて滴下反
応させ、中間体化合物I-1を得た。次に攪拌機、温度
計、還流冷却管を備えたフラスコに、ビスフェノールA
型のエポキシ樹脂(エポキシ当量188g/eq)37
6部にアクリル酸144部を添加して100℃にて8時
間反応させた。これに中間体化合物I-1を558部を

添加して80℃にて5時間反応し、ラジカル硬化性化合物(A-1)を得た。

【0039】(製造例2) 攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネートを222部仕込み、攪拌しながら70℃まで昇温し、ヒドロキシエチルアクリレート116部を1時間かけて滴下反応させ、中間体化合物I-2を得た。次に攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂(エポキシ当量188g/eq)376部にアクリル酸144部を添加して100℃にて8時間反応させた。これに中間体化合物I-2を338部を添加して80℃にて5時間反応し、ラジカル硬化性化合物(A-2)を得た。

【0040】(製造例3) 攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、イソボルニルアクリレートの269部、フェノール型のエポキシ樹脂(エポキシ当量218g/eq)218部にアクリル酸72部を添加して100℃にて8時間反応させた。これに中間体化合物I-2を338部を添加して80℃にて5時間反応し、ラジカル硬化性化合物(A-3)を得た。

【0041】(製造例4) 攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートのアクリル酸エステル化合物(水酸基価123mg-KOH/g)456部とヘキサメチレンジイソシアネート84部を仕込んで、攪拌を行いながら80℃まで昇温し、5時間反応を行いラジカル硬化性化合物(B-1)を得た。

【0042】(製造例5) 攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートのアクリル酸エステル化合物(水酸基価123mg-KOH/g)456部とε-カプロラク톤をヒドロキシエチルアクリレートで開環せしめた水酸基含有アクリレート化合物(水酸基価167mg-KOH/g)672部を攪拌混合しながら80℃まで昇温した。これにヘキサメチレンジイソシアネートをイソシアヌレート化せしめた3量体であるポリイソシアネート化合物(22.9NCO%)550部を仕込んで、攪拌を行いながら80℃で5時間反応を行いラジカル硬化性化合物(B-2)を得た。

【0043】(製造例6) 攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート444部を仕込み、70℃に昇温してポリテトラメチレングリコール(水酸基価112mg-KOH/g)を1000部添加した。70℃で5時間反応させたのちヒドロキシエチルアクリレートの232部を添加して、更に5時間反応を行いラジカル硬化性化合物(C-1)を得た。

【0044】(製造例7) 攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、トリイレンジイソシアネート352部を仕込み、70℃に昇温してテトラヒドロフランとプロピレンオキシドを共重合して得られたポリエーテル

ポリオール(水酸基価56mg-KOH/g)を2000部添加した。70℃で5時間反応させたのちヒドロキシエチルアクリレートの232部を添加して、更に5時間反応を行いラジカル硬化性化合物(C-2)を得た。

【0045】(製造例8) エピクロルヒドリンとビスフェノールAを反応させて得られるエポキシ樹脂(エポキシ当量188g/eq)376部にアクリル酸44部を添加して、100℃にて8時間反応させ、ラジカル硬化性化合物(Y)を得た。

【0046】(実施例1~8および比較例1、2) 上記製造例1~8で合成したラジカル硬化性化合物(A-1)~(A-3)、(B-1)、(B-2)、(C-1)、(C-2)、(Y)と重合性希釈剤(D-1)~(D-4)および光増感剤(E-1)~(E-6)を表に示す割合で配合し、均一に混合した後、10μmのカートリッジフィルターで濾過し、本発明および比較用の光ファイバー被覆用樹脂組成物を得た。次に、以下に述べる方法により表の光ファイバー被覆用樹脂組成物の①粘度、②硬化物の剛性率、③硬化収縮率を測定し、表に示した。

①粘度: ブルックフィールド回転粘度計を使用し、25℃で測定した。

硬化物シートの作成: 表の光ファイバー被覆用樹脂組成物をそれぞれ清浄で平滑なガラス板状にアプリケーションを用いて塗布し、メタルハライド灯のコンベア式紫外線照射装置を用い、窒素雰囲気下で1000mJ/cm²の紫外線を照射して硬化物のシートを作成した。

【0047】測定シートの作成: 上記硬化物のシートを(株)ダンベル社製スーパーダンベル(JIS K7113-2号ダンベル)を用いて打ち抜き、測定シートとし、剛性率の測定を行った。このとき、硬化物のシートの厚さは、0.03~0.06mmの範囲にあった。ただし、測定時、チャックでの測定シートの滑りを防止する目的で、標線間(25mm)の外側の左右上下4箇所を厚さ0.3mm、縦横20mmの鉄板および接着剤(東亜合成化学社製アロンアルファ)を用いて固定し、掴み部とした。

【0048】② 硬化物の剛性率: 東洋ボールドウィン株式会社製RTM-100引張試験機を用い、引張試験機のエアチャックの間隔を25mmにし、測定シートの掴み部をチャック間隔に合わせてセットし、1mm/minの速度で測定試料を引っ張り、2.5%伸びた時点での応力を測定し、下式によって剛性率を算出した。
剛性率=2.5%伸びた時点での応力/0.025
なお、測定回数は3回とし、その平均値を表に示した。

【0049】③ 硬化収縮率: 表の光ファイバー被覆用樹脂組成物をそれぞれ内径30mm、高さ10mmのステンレス製パンに約5mmの高さまで入れ、メタルハライド灯のコンベア式紫外線照射装置を用い、空気雰囲気下で1000mJ/cm²の紫外線を照射してして比重

15

測定硬化物を作成した。これをJIS K7112A法に準拠し、 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で硬化物の比重(DS)を測定した。但し、浸せき液は、99.5%エタノールを使用した。また同様に表の光ファイバー被覆用樹脂組成物をそれぞれJIS K6901に準拠し $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で樹脂組成物の比重(DL)を測定した。測定回数を2回とし、次式により硬化収縮率を算出した。

$$\text{硬化収縮率} = (\text{DS} - \text{DL}) / \text{DS}$$

【0050】(表中の実施例成分の説明) 表中の重合性希釈剤(D)並びに光増感剤(E)を以下に記載する。

D-1: イソボルニルアクリレート

D-2: N-ビニル-2-ピロリドン

D-3: ペンタエリスリトールトリアクリレート

16

D-4: テトラエチレングリコールジアクリレート

【0051】 E-1: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

E-2: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド

E-3: 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1

E-4: 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1

E-5: 2, 4-ジエチルチオキサントン

E-6: ジエトキシアセトフェノン

【0052】

【表1】

項 目		実施例 1	実施例 2
組	ラジカル硬化性化合物 (A)	(A-1)	72.5
		(A-2)	-
		(A-3)	-
	ラジカル硬化性化合物 (B)	(B-1)	-
		(B-2)	-
	ラジカル硬化性化合物 (C)	(C-1)	-
		(C-2)	-
	ラジカル硬化性化合物 (Y)		-
	重合性希釈剤 (D)	(D-1)	17.5
		(D-2)	10.0
		(D-3)	-
		(D-4)	-
成	光増感剤 (E)	(E-1)	-
		(E-2)	3.0
		(E-3)	0.5
		(E-4)	-
		(E-5)	-
		(E-6)	-
	粘度 (poise / 25℃)		91
物	剛性率 (Kg/mm ²)		205
	硬化収縮率 (%)		5.1

【0053】

40 【表2】

項 目		実施例 3	実施例 4
組 成	ラジカル硬化性化合物 (A)	(A-1)	-
		(A-2)	-
		(A-3)	50.0
	ラジカル硬化性化合物 (B)	(B-1)	22.8
		(B-2)	9.7
	ラジカル硬化性化合物 (C)	(C-1)	-
		(C-2)	-
	ラジカル硬化性化合物 (Y)		-
	重合性希釈剤 (D)	(D-1)	25.0
		(D-2)	25.0
		(D-3)	-
		(D-4)	-
物 性	光増感剤 (E)	(E-1)	-
		(E-2)	2.0
		(E-3)	-
		(E-4)	1.0
		(E-5)	0.2
		(E-6)	-
	粘度 (poise / 25℃)		325
	剛性率 (Kg/mm ²)		243
	硬化収縮率 (%)		5.5

【0054】

40 【表3】

項 目			実施例 5	実施例 6
組 成	ラジカル硬化性化合物 (A)	(A-1)	20.0	36.5
		(A-2)	-	-
		(A-3)	-	-
	ラジカル硬化性化合物 (B)	(B-1)	26.3	-
		(B-2)	26.2	-
	ラジカル硬化性化合物 (C)	(C-1)	-	36.5
		(C-2)	-	-
	ラジカル硬化性化合物 (Y)		-	-
	重合性希釈剤 (D)	(D-1)	17.5	12.0
		(D-2)	10.0	15.0
		(D-3)	-	-
		(D-4)	-	-
	光増感剤 (E)	(E-1)	-	4.0
		(E-2)	1.0	-
		(E-3)	-	-
		(E-4)	-	-
		(E-5)	-	-
		(E-6)	-	-
物 性	粘度 (poise / 25℃)		6.4	4.1
	剛性率 (Kg/mm ²)		21.4	12.4
	硬化収縮率 (%)		5.6	4.5

【0055】

40 【表4】

項 目			実施例 7
組 成	ラジカル硬化性化合物 (A)	(A-1)	-
		(A-2)	54.5
		(A-3)	-
	ラジカル硬化性化合物 (B)	(B-1)	-
		(B-2)	-
	ラジカル硬化性化合物 (C)	(C-1)	-
		(C-2)	18.0
	ラジカル硬化性化合物 (Y)		-
	重合性希釈剤 (D)	(D-1)	17.5
		(D-2)	10.0
		(D-3)	-
		(D-4)	-
	光増感剤 (E)	(E-1)	-
		(E-2)	3.0
		(E-3)	-
		(E-4)	-
		(E-5)	-
		(E-6)	-
物 性	粘度 (poise / 25℃)		80
	剛性率 (Kg/mm ²)		192
	硬化収縮率 (%)		4.8

【0056】

40 【表5】

項 目		比較例 1	比較例 2	
組 成	ラジカル硬化性化合物 (A)	(A-1)	-	-
		(A-2)	-	-
		(A-3)	-	-
	ラジカル硬化性化合物 (B)	(B-1)	-	-
		(B-2)	-	-
	ラジカル硬化性化合物 (C)	(C-1)	60.0	30.0
		(C-2)	-	-
	ラジカル硬化性化合物 (Y)		10.0	22.0
	重合性希釈剤 (D)	(D-1)	10.0	3.0
		(D-2)	10.0	3.0
(D-3)		5.0	14.0	
(D-4)		5.0	28.0	
光増感剤 (E)	(E-1)	-	-	
	(E-2)	-	-	
	(E-3)	-	-	
	(E-4)	-	-	
	(E-5)	-	-	
	(E-6)	3.0	3.0	
物 性	粘度 (poise/25℃)		29.5	11.5
	剛性率 (Kg/mm ²)		55	111
	硬化収縮率 (%)		9.5	7.5

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、剛性が極めて高く、強靱な硬化物を与え、かつ硬化収縮率の小さな活性エネ

40 ギー線硬化型樹脂組成物が得られるので、該樹脂組成物を用いた超高密度多心光ファイバーケーブルの製造を可能とする。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵
// C 0 8 G 18/38
18/58

識別記号	庁内整理番号
NDQ	8620-4 J
NEK	8620-4 J

FI

技術表示箇所